

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-79298

⑬ Int. Cl. 7 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和62年(1987)4月11日  
 C 11 D 7/60 7144-4H  
 17/06 7144-4H  
 //(C 11 D 7/60  
 7:38  
 7:42  
 7:44  
 7:54)

審査請求 未請求 発明の数 3 (全10頁)

⑮ 発明の名称 乾燥漂白剤安定酵素組成物

⑯ 特 願 昭61-151358

⑰ 出 願 昭61(1986)5月27日

優先権主張 ⑱ 1985年6月28日 ⑲ 米国 (U S) ⑳ 750715

㉑ 発 明 者 ロバート、ウィリアム、ハーデマン アメリカ合衆国オハイオ州、ラブランド、ダグウッド、ド  
 ライブ、179

㉒ 出 願 人 ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー、エンド、ギャンブル、ブラザ (番地なし)  
 パニー

㉓ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

〔明記の内容(内容に変更なし)〕

明 記 出

物。

1. 発明の名称

乾燥漂白剤安定酵素組成物

2. 特許請求の範囲

1. 酵素物質の芯および pH 約 7 ~ 約 11 を有するアルカリ性緩衝媒の有効量を含有する保護被覆物からなり、前記保護被覆物は前記芯を囲み、かつ前記のアルカリ性緩衝媒の有効量は固体ペルオキシ漂白剤粉状物の存在において改善された格差安定性を与えることを特徴とする水溶性粉状酵素組成物。

2. 前記芯が、前記組成物の約 33 ~ 約 90 重量%である特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

3. 前記芯を囲む前記保護被覆物が、前記組成物の少なくとも 10 重量%であり、そして前記芯が、前記組成物の約 50 ~ 約 80 重量%である特許請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の組成

4. 前記保護被覆物が、前記保護被覆物の 50 ~ 100 重量%のアルカリ性緩衝媒を含有する特許請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の組成物。

5. 前記保護被覆物が、前記保護被覆物の 50 ~ 100 重量%のアルカリ性緩衝媒を含有し、そして前記アルカリ性緩衝媒が前記組成物の約 5 ~ 約 10 重量%の量で存在する時に、前記被覆物の残部が、酸化防止剤、塩化カルシウムおよび他の相溶性緩衝媒から選択される特許請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の組成物。

6. 前記アルカリ性緩衝媒保護被覆物が pH 8 ~ 10 を有し、前記芯が被覆物が重量比 4 : 1 から 1 : 1 を有する特許請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の組成物。

7. 酸化防止剤量が、前記保護被覆物に前記組成物の 1 ~ 40 重量%の量で存在する特許請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の組成物。

8. 前記酸化防止剤が、前記組成物の 2 ~

30重量%の量で存在する特許請求の範囲第7項に記載の組成物。

9. 前記保護被覆物がアルカリ性緩衝塩と酸化防止剤との混合物であり、前記混合物がpH8～10を有する特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

10. 前記アルカリ性緩衝塩が、重炭酸カリウム、炭酸カリウム、ピロリン酸三カリウム、ポリリン酸三カリウム、重炭酸ナトリウムおよび炭酸ナトリウム、およびそれらの混合物からなる群から選択され、前記保護被覆物中の前記アルカリ性緩衝塩が前記組成物の5～50重量%の量で存在する特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

11. 前記保護被覆物が、炭酸酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムおよびチオ炭酸ナトリウム、およびそれらの混合物からなる群から選択される酸化防止剤を含有する特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

12. 前記保護被覆物が、前記組成物の40

例えばグリセロールモノステアレート、アルキルアクリルエトキシレートおよびココナツモノエタノールアミド、およびそれらの混合物からなる群から選択される特許請求の範囲第13項に記載の組成物。

13. 前記非イオンロウが、TAE 22、PEG 1500～8000およびパルミチン酸からなる群から選択される特許請求の範囲第17項に記載の組成物。

19. 前記組成物が、アルカリ性溶液可溶性アセテートフタレート樹脂キャップにカプセル化される特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

20. 前記組成物が、前記樹脂下に非イオンロウの保護膜を有する特許請求の範囲第19項に記載の組成物。

21. 前記組成物が、前記組成物の5～57重量%のアルカリ性溶液可溶性アセテートフタレート樹脂でカプセル化される特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

～3000ppm(重量で)の量の塩化カルシウムとしてカルシウムイオンを含有する特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

13. 前記組成物が、融点少なくとも約30℃を有する水溶性非イオンロウの上塗りで阻まれる特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

14. 前記組成物が、前記組成物の約5～約57重量%の量の融点少なくとも50℃の非イオンロウ保護膜を包含する特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

15. 前記水溶性非イオンロウ保護膜が、前記組成物の10～30重量%の量で存在する特許請求の範囲第14項に記載の組成物。

16. 前記水溶性非イオンロウ保護膜が、15%～25%の量で存在する特許請求の範囲第14項に記載の組成物。

17. 前記非イオンロウが、脂肪アルコール、エトキシ化脂肪アルコール、高級脂肪酸、脂肪酸のモノ、ジ、およびトリグリセロールエステル、

## 22. 次の工程

(1) 酵素芯を芯の重量に対して10%～100%のpH7～11の保護アルカリ性緩衝塩溶液で15%～70%溶液を経て被覆する工程、

(2) 工程1の前記被覆芯を流動床乾燥機中で乾燥して水溶性粒状酵素組成物を与える工程からなることを特徴とする水溶性粒状酵素組成物(前記組成物は乾燥重量基準で前記酵素芯30%～90%および前記アルカリ性緩衝塩5%～67%を含有する)の製法。

23. 工程1の溶液が、酸化防止剤も含有していて前記水溶性粒状酵素組成物に酸化防止剤被覆物0～62%を与える特許請求の範囲第22項に記載の方法。

24. 前記アルカリ性緩衝塩被覆粒状物が、流動床中での任意の工程を経て非イオンロウ5%～57%で上塗りされる特許請求の範囲第22項または第23項に記載の方法。

25. 工程1の前記溶液が、塩化カルシウムとしてカルシウム170～300ppmを含有する

特許請求の範囲第22項または第23項に記載の方法。

26. 工程1の前記芯が、前記アルカリ性緩衝媒での被覆前に非イオンロウ状物質で被覆される特許請求の範囲第23項または第24項に記載の方法。

27. 酵素粒状物と漂白剤粒状物の重量比1:1から1:1500を有するアルカリ性緩衝媒保護被覆酵素粒状物およびペルオキシ酸漂白剤粒状物からなることを特徴とするペルオキシ酸漂白剤/酵素粒状物混合物組成物。

28. 前記比率が、1:3から1:30である特許請求の範囲第27項に記載の組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の要旨

本発明は、改良粒状酵素組成物およびその製法に関する。改良粒状酵素組成物は、ペルオキシ酸漂白剤粒状物 (granulate) と混合される時に改善された安定性を有する。

べきである。

米国特許第4,106,991号明細書は、組成物内への微粉砕セルロース繊維の配合による酵素粒状物の改良製法を開示している。任意に、ロウ状物質は、造粒剤用に使用でき、または粒状物を被覆するのに使用できる。この特許は、酵素、無機塩、造粒結合剤、および粒状物の2〜40重量%としての微粉砕セルロース繊維からなる粒状組成物を請求している。

酵素含有粒状物と乾燥ペルオキシ酸漂白剤粒状物との貯蔵安定な混合物を調製することは、困難な仕事である。若干の市販の酵素粒状物は、「過ホウ酸漂白剤安定」と宣伝されているという事実にも拘らず、強ペルオキシ酸漂白剤粒状物の存在においては貯蔵に関して弱い。ペルオキシ酸漂白剤粒状物は、乾燥商業的洗濯洗剤および漂白剤市場に比較的新奇物であることに留意すべきである。ここで使用する「漂白剤」なる用語は、特にことわらない限り、ペルオキシ酸漂白剤を意味し、そして「ペルオキシ酸漂白剤粉末」および

最近の20年間、酵素、特に微生物起源の酵素の使用は、ますます普通になっている。酵素は、例えばアミラーゼ、アミルグルコシダーゼおよびグルコースイソメラーゼによってグルコースおよびフルクトースを生成するのにデンプン工業で用いられる。製糖業においては、膨大なトン数のレンネットが使用され、そして洗濯工業においては、プロテアーゼが洗濯物上のタンパク質しみに対するより良い作用を付与するために洗浄粉末中で添加剤として通常使用される。

米国特許第3,519,570号明細書は、酵素含有洗剤組成物および酵素および洗剤の懸濁法を開示している。

米国特許第3,784,476号明細書は、洗剤界面活性剤、水溶性ビルダー塩およびタンパク分解酵素またはデンプン分解酵素を含有するばらばらの成形 (discrete shaped) 無機固体を含有する粒状酵素含有洗剤組成物を開示している。この特許は、ここに開示のようなアルカリ性緩衝媒で被覆された酵素芯を教示していないことに留意す

「ペルオキシ酸漂白剤粒状物」なる用語は、特にことわらない限り、同様である。

#### 発明の概要

本発明は、酵素物質の芯およびアルカリ性緩衝媒からなる保護被覆物からなる改良粒状酵素組成物に関する。別の点で、本発明は、酵素芯物質をアルカリ性緩衝媒保護被覆物で被覆することからなる改良粒状酵素組成物の製法に関する。改良粒状酵素組成物は、ペルオキシ酸漂白剤粒状物と混合される時に安定である。

#### 目的

本発明の目的は、ペルオキシ酸粒状物と混合でき、かつ酵素活性の迅速な損失なしに貯蔵できる改良粒状酵素組成物を提供することにある。他の目的は、この開示に徴して明らかであろう。

#### 発明の具体的な説明

本発明は、酵素、充填剤および（または）結合剤を含有する酵素芯および前記芯を囲む実質上酵素を含まないアルカリ性緩衝媒保護被覆物からなる改良水溶性粒状酵素組成物に関する。アルカリ

性緩衝塩保護被覆物は、酵素芯の周りに実質上完全に適用される。アルカリ性緩衝塩保護被覆物は、好ましくは前記アルカリ性緩衝塩50～100%を含む。残部は、酸化防止剤、塩化カルシウム、および他の相溶性無機塩から選択される。アルカリ性緩衝塩保護被覆物は、pH約7～約11を有する。アルカリ性緩衝塩保護被覆物の実用量は、芯の約10～約100重量%であるが、10%未満または100%よりも大であることができる。従は、乾燥ペルオキシ酸漂白剤粒状物と混合された時に失活から酵素を保護するのに有効な量のアルカリ性緩衝塩で芯を実質上包むことである。全組成物に換算する時、10～100%はアルカリ性緩衝塩それ自体約5～50%となる。酵素芯对被覆物、上塗りおよびカプセル化物質（以下に定義）の若干の実用的比率水準は、10:1から0.5:1、好ましくは4:1から1:1、更に好ましくは約1.5:1である。

ここで使用される%は、特にことわらない限り、全組成物の重量%である。

Au/O)の酵素粉末量を使用して調製される。芯中の充填剤および結合剤は、比率10:1から1:1を有することができる。全組成物中のセルロース系充填剤の実用量は、約2%～約35%であることができる。Auは、アンソン(Anson)単位に等しく、そして酵素活性を記載するのに商業上常用される用語である。

第1図に示されるように、本発明のアルカリ性緩衝塩被覆粒状酵素組成物の安定性は、保護被覆物への酸化防止剤の添加で更に改善される。酸化防止剤は、保護被覆物において好ましくは全組成物の1～40重量%、更に好ましくは2～30重量%の量で使用される。それは、好ましくはアルカリ性緩衝塩とともに適用されるが、別個に適用され得る。第1図に示されるように、本発明の粒状酵素組成物は、水溶性非イオン性物質の保護膜を有するならば更に改善される。このような保護膜は、好ましくは全組成物の10%～30%、更に好ましくは15%～25%の量で使用される。

本発明の改良粒状酵素組成物は、ペルオキシ酸

改良粒状酵素組成物は、全組成物重量%基準で、好ましくは酵素粉末、およびセルロース系充填剤、結合剤および無機塩充填剤、およびそれらの混合物からなる群から選択される材料を含む酵素芯33%～90%。更に好ましくは約50%～約80%；前記芯を囲む保護被覆物中のアルカリ性緩衝塩5%～67%、更に好ましくは10%～45%（前記保護被覆物は前記芯を囲む被覆物中に酸化防止剤0.5%～62%、更に好ましくは2%～30%を含む）；水溶性非イオン性上塗り5%～57%、更に好ましくは10%～30%；アルカリ性溶液可溶性アセテートフタレート樹脂キャップ5%～57%、更に好ましくは10%～30%からなる。本発明の組成物においては、アルカリ性緩衝塩および酸化防止剤は、ロウおよび（または）前記樹脂キャップでの上塗り前に酵素芯上に被覆される。

改良粒状酵素組成物は、好ましくは全組成物の約1～約20重量%（0.5～10Au/O）、更に好ましくは約1～約10重量%（0.5～5

漂白剤、柔軟剤、液剤などを包含する他の洗滌剤性粉末と混合され得る。粉末状液剤材料の例は、米国特許第4,404,128号明細書に開示されている。粉末状ペルオキシ酸漂白剤粒状物の例は、米国特許第4,473,507号明細書に開示されている。

好ましい混合物は、被覆酵素粒状物対漂白剤粒状物の重量比1:1から1:1500、好ましくは1:3から1:30を有する本発明のアルカリ性緩衝塩保護被覆酵素粒状物およびペルオキシ酸漂白剤粒状物からなる酵素・ペルオキシ酸漂白剤粒状物混合物である。このような好ましい混合物の詳細は、以下に開示される。

#### アルカリ性緩衝塩

ここで使用する「アルカリ性緩衝塩」なる用語は、pH7～11を有し、かつ緩性物質の存在下にアルカリ性緩衝塩保護被覆物に比較可能なpHを長時間与えることを意味する。このように、本発明で有用なアルカリ性緩衝塩は、pH7～11を有する多数の好適な相溶性無機塩のいずれか1つ

であることができる。pH8~10が好ましい。塩のpHは、塩の10%水溶液として測定される。若干の好ましいアルカリ性緩衝塩は、磷酸酸カリウム、炭酸カリウム、ピロリン酸四カリウム、トリポリリン酸カリウム、重炭酸ナトリウムおよび炭酸ナトリウムである。他の好適なアルカリ性緩衝塩が、使用され得る。

アルカリ性緩衝塩は、保護被覆物の100%を構成できる。しかしながら、他の相溶性物質、例えば他の無機塩、充填剤、結合剤などが、包含され得る。保護被覆物成分の水溶液は、保護被覆物を酵素芯に適用するのに使用され得る。好ましくは、溶液は、他の保護被覆成分に加えて塩化カルシウムとしてカルシウム170~300ppmを含むものである。

#### 酸化防止剤

ここで使用する「酸化防止剤」なる用語は、酸化に抵抗するか酸素または過酸化物によって与えられる反応を抑制する物質を意味する。酸化防止剤は、アルカリ性緩衝塩被覆物用の安定性増進剤

に使用できる好ましい流動床装置を開示している。流動床は、実質上均一に酵素被覆された粒状物を与えるであろう。

芯のアルカリ性緩衝塩被覆法は、次のことからなる。

(1) 任意の粒状被覆物の有無で粒径100~1600 $\mu$ 、好ましくは200~800 $\mu$ を有する酵素芯粒状物を調製すること。或いは、酵素芯が提供され得る。

(2) 酵素芯を有効量、好ましくは乾燥重量基準で芯の約10~約100重量%の量のアルカリ性緩衝塩被覆物で被覆すること。芯は、被覆物によって囲まれるべきであり、そして被覆物は、有効量のアルカリ性緩衝塩を含むべきである。

保護被覆物は、好ましくは、流動床において固形分15%~70%（好ましくは20%~50%）の水溶液として酵素芯に適用される。溶液の温度範囲は、約60~82℃（140~180°F）であることができ、好ましくは約65~77℃

（150~170°F）である。流動床の空気温度

である。酸化防止剤は、アルカリ性緩衝塩と併用される時に酵素の安定性を増大する。

好ましい酵素粒状物保護被覆物は、酸化防止剤無機塩0.5%~62%、好ましくは1~40%、更に好ましくは2~30%を含むことができる。しかしながら、保護被覆物は、その中に存在するアルカリ性緩衝塩の有効量を有していなければならない。若干の好ましい酸化防止剤は、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウムおよびチオ硫酸ナトリウムである。他の好適な酸化防止剤も、使用できる。

#### 芯のアルカリ性緩衝塩溶液法

本発明で使用される酵素芯は、多数の異なる装置によって被覆され得る。流動床中での被覆が好ましい。好適な装置および方法の例は、米国特許第3,196,827号明細書、第3,253,944号明細書、および第3,117,027号明細書に開示されている。

米国特許第3,117,027号明細書は、本発明で使用される小さい酵素芯粒子を被覆するの

は、被覆/乾燥操作の場合には45~77℃である。被覆溶液の添加速度および乾燥速度は、溶液濃度、空気の温度、容積などに依存する。

#### 被覆物に存在するカルシウム

本発明の粒状酵素組成物は、塩化カルシウムとして計算してカルシウム約40~3000ppmを含むするならば、改善され得る。カルシウムは、保護被覆溶液中の塩化カルシウムとして計算してカルシウム含量100~500ppm、好ましくは170~300ppmを含むする水を使用することによって粒状物に添加され得る。

表1に示される24日貯蔵試験結果は、10~18グレン硬度の水を使用して調製された試料Bが硬イオン水を使用して調製された試料Aよりも安定であることを示す。試料Bは、添加塩化カルシウム約500ppm~約1000ppmを含むする。

表 1  
100°F (38°C) で24日貯蔵

試料	残存酵素活性率
試料A: 炭イオン水を使用して適用された塩を有するKHCO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /TAE 22	67%
試料B: 10~16グレン硬度の「水追水」を使用して適用された塩を有するKHCO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /TAE 22	85%

試料AおよびBは、表3の組成物1と同様であり、このように被覆溶液水以外は同一である。

TAE 22は、アルコールセル当たり22セルのエチレンオキシドと結合されたタローアルコールである。

#### 酵 素 芯

本発明で使用される酵素芯は、被覆されたものよりも小さい粒状物である。芯は、粒径100~1600μ、好ましくは約200~約800μ、更に好ましくは300~400μを有する。市販の酵素芯は、デンマークのバグスバードのノボ

くとも実質的部分が造粒機に導入された後に少なくとも大部分の造粒剤が導入される以外は、異なる材料の導入順序は任意である、その後必要ならば、粒状物は、流法で好ましくは流動床中で乾燥される。

このようにして調製される粒状物は、セルロース繊維のない粒状物よりも高い物理的安定性および高い耐凍性性を有し、従って非常に少ないダスト量しか有していないと前記米国特許第4,106,991号明細書に報告されている。それらは、本発明用に優適な酵素芯粒状物である。

繊維形のセルロースは、ソーダストの純粋な繊維状セルロース、綿、または他の形の純粋または不純な繊維状セルロースであることができる。

繊維形のセアランドのセルロース、例えばセバ(CEP6)およびアルボセル(ARBOSCEL)が、市販されている。スペインカ・トラマジョールファブリケルナABからの刊行物「Cepoセルロース粉末」においては、Cepo 8/20セルロースの場合には、近似最小繊維長は500μ、近似平均繊維長は

・インダストリアル/Sから入手できる「T-グラニュレート (T-Granulate)」である。

好ましい酵素芯粒状物およびその製法は、一般に、米国特許第4,106,991号明細書に開示されている。方法は、無機塩、および造粒結合剤を包含する酵素組成物を液相造粒剤、および全組成物の乾燥重量に対して2~40%w/wの量の微粉粉セルロース繊維でドラム造粒することからなる。

前記米国特許第4,106,991号明細書に報告のように、更に詳細には、酵素芯粒状物の製法は、繊維形のセルロース2~40重量%、ここに定義のような結合剤0~10重量%、微粉粉状物中に所望酵素活性を発生する量の酵素および充填剤、5~70重量%の量のここに定義のようなロウ状物質および(または)水からなる液相造粒剤(ロウ状物質の最大量は40重量%であり、そして水の最大量は70重量%であり、すべての%は乾燥物質の合計量について言及される)をドラム造粒機に導入することとなり(乾燥物質の少な

160μ、近似最大繊維長は50μ、近似平均繊維長は30μであると述べられている。また、CEP6 88/200セルロースは、近似最大繊維長150μ、近似平均繊維長50μ、近似最大繊維長45μおよび近似平均繊維長25μを有すると述べられている。これらの寸法を有するセルロース繊維は、本発明の目的に非常に良く適している。

前記方法で使用される結合剤は、融点を有するか融点を全く有してゐらず、かつ非ロウ特性を有する造粒の分野で常用される結合剤、例えばポリビニルピロリドン、デキストリン、ポリビニルアルコール、およびセルロース誘導体、例えばヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロースまたはCMCである。粒状物は、以下に定義のような造粒剤を使用せずにはセルロース、酵素、充填剤および結合剤に基づいては形成できない。

すべての酵素は、前記方法によって造粒され得る。好ましくは、アミラーゼおよびプロテナーゼは、本発明に従って造粒される。特定例は、アルカラーゼ(AMYLASE) (バチルス・リケニホルミ

ス・プロテイナーゼ (Sacillus licheniformis proteinase) )、エスペラーゼ (ESPERASE) およびサビナーゼ (SAVINASE) ( 英特許第

1, 243, 784 号明細書に従って生成される微生物アルカリン (alkaline) プロテナーゼ) およびタームアミル (TERHAMYL) ( パナルス・リケニホルミス・アミラーゼ) である。酵素は、造粒機に予乾燥粉末として、または溶液として、例えば膜外処理、浸透または蒸発によって調製される濃厚酵素溶液として導入され得る。

充填剤は、最終粒状物中で所用酵素活性に調節する目的でのみ使用される。造粒機に導入される酵素は、充填剤とみなされる希釈剤不純物を既に含有しているので、追加の充填剤は、粒状物の酵素活性を標準化するのに必ずしも必要ではない。芯用に好ましい充填剤は、ここに定義のようなアルカリ性緩衝液または酸化防止剤緩衝液またはそれらの混合物であることができる。

造粒剤は、水および(または)ロウ状物質である。造粒剤は、常時、造粒プロセスにおいて液相

として使用される。それ故、ロウ状物質は、存在するならば、水に溶解または分散されるか懸濁される。「ロウ状物質」とは、以下の特性のすべて、即ち(1)融点が30~100℃、好ましくは40~60℃であること、(2)物質が粘性で脆くない特性を有すること、および(3)物質が室温で実質的粘性を有することを保有する物質であると理解される。

水およびロウ状物質の両方は、造粒剤であり、即ちそれらは、両方とも粒状芯の形成時に活性である。ロウ状物質は最終粒状芯中に成分としてとどまり、一方大部分の水は乾燥時に除去される。このように、すべての量を最終乾燥粒状芯について言及するために、すべての％は、全乾燥芯に基づいて計算される。このことは、水、即ち造粒剤の一方が水の％を計算する時には他成分に加えられず、一方ロウ状物質、即ち他方の芯造粒剤がロウ状物質の％を計算する時には他の乾燥成分に加えられるべきであることを意味する。ロウ状物質の例は、ポリグリコール、脂肪アルコール、

エトキシ化脂肪アルコール、高級脂肪酸、高級脂肪酸のモノ、ジ-およびトリグリセロールエステル、例えばグリセロールモノステアレート、アルキルアリアルエトキシレート、およびココナツモノエタノールアミドである。

酵素粒状芯を調製するのに使用される方法の例示の簡要は、次の通りである。

1. 乾燥酵素粉末、充填剤、結合剤などを準備する。
2. 芯組成物の乾燥粉末を混合する。
3. 粉末混合物を造粒剤、例えば水またはロウ状溶融物で凝集化する。
4. 工程3の凝集粉末混合物を造粒装置(例えば、回転ナイフ)で加工して、所望の粒径分布を有する粒状芯を形成する。

円筒状ロジック (rodge) 型ミキサー F M 130012 ( 米特許第3, 027, 102 号明細書) が、この工程用のプロセスで使用される。ミキサーは、水平方向(軸方向)回転軸上に装着されたすきねミキサー、および前記水平方向

回転軸に垂直の方向(即ち、シリンダーの径方向)に円筒状壁を通してミキサーに導入される軸上に装着された1以上のクロスナイフからなる造粒装置の両方を備えている。

5. 酵素安定性の要件および自由流動性および機械的強度の要件の両方を満たす乾燥度まで、工程4の凝集粒状芯を流動床中で乾燥する。通常、このことは、水分10%未満、好ましくは3%未満、更に好ましくは完全乾燥に対応するであろう。造粒剤が排他的にまたは主としてロウ状物質である場合には、冷却のみで済むことがある。

6. 任意の第六工程においては、工程5の粒状物は、ロウ状物質または若干の他の相容性物質で被覆され得る。

次いで、芯は、アルカリ性緩衝液で被覆される。

若干の好ましい酵素芯粒状物組成物および成分範囲は、表2に示される。

表 2  
酵素芯粒状物質

成分	好ましい	低	高
タンパク分解酵素	4	0.5	15
アミラーゼ酵素	1	0	3
硫酸カルシウム、 $\text{CaCl}_2$ 硫酸ナトリウム、 $\text{NaCl}$	45	3.0	97.5
セルロース充填剤および結合剤	25	2.0	40
ロウ状保護膜 (PEG1500)	25	0	40

このような酵素芯は、本発明の好ましくかつ実用的被覆組成物の33～90重量%を構成する。

#### 任意のロウ状被覆物質

非イオンロウ状物質は、芯上またはアルカリ性緩衝塩被覆酵素粒状物質上に適用され得る。ロウ状「保護膜」の実用量は、組成物の57重量%まで、好ましくは5～30重量%、更に好ましくは15～25重量%である。ここで使用する「保護膜 (overcoat)」なる用語は、アルカリ性緩衝塩被覆物質上にアルカリ性緩衝塩と酸化防止剤との混合物を包含することを意味する。このようなロウ

状上塗りの例は、ポリエチレングリコール、脂肪アルコール、エトキシ化脂肪アルコール、高級脂肪酸、脂肪酸のモノ、ジ、およびトリグリセロールエステル、例えばグリセロールモノステアレート、アルキルアリアルエトキシレートおよびココナッツモノエタノールアミドである。好ましい非イオンロウ状物質は、 $\text{TAE}_{22}$  (アルコールモル当たり22モルのエチレンオキシドと結合されたタローアルコール)、PEG1500～8000 (分子量1500～8000のポリエチレングリコール) およびバルミチン酸である。融点少なくとも38℃、好ましくは少なくとも65℃を有する他のロウ状被覆物も、使用できる。例えば、このロウ状被覆物は、溶解され(50～70℃)、そして冷気(15～30℃)が適用される流動床中で粒状物質上に噴霧されてロウ状被覆物を固化する。

#### 図

第1図および第2図は、若干の他の粒状酵素組成物以上の本発明のアルカリ性緩衝塩被覆粒状酵

素組成物の改善安定性の効力のあるグラフ図を示す。表3の酵素粒状物質組成物1～5は、第1図および第2図中の曲線1～5に対応する。成分量は、全粒状酵素組成物の%として表3に報告される。組成物1～3および5を調製するのに使用される被覆法は、例1に示される。

表 3  
酵素粒状物質組成物

曲線被覆物	1 %	2 wt%	3 wt%	4 wt%	5 wt%
(T-グラニュレート)	61.5	61.5	80	100	80
硫酸カルシウム	15.4	18.5	20	—	—
亜硫酸ナトリウム	3.1	—	—	—	—
$\text{TAE}_{22}$	20.0	20.0	—	—	20

表3の各組成物(1～5)4gを例1のペルオキシ酸漂白剤組成物2.0gと混合した。第1図については、安定性試験を約100°F(38℃)、相対湿度で行なった。第2図については、安定性試験を80°F(27℃)、相対湿度15%で行なった。両試験において、酵素安定性(ES)曲線

1は最善である。このように、表3の組成物1は、例1に示されるようにペルオキシ酸漂白剤の存在下に $\text{TAE}_{22}$ の保護膜を有するアルカリ性緩衝塩/酸化防止剤被覆粒状酵素組成物からなる効力のある態様を表わす。第1図および第2図に示される酵素安定性(ES)曲線2は、次善である。表3の組成物2は、酸化防止剤がない以外は組成物1と同一であることに留意。ES曲線3は、保護膜、 $\text{TAE}_{22}$ を有していない「2」と同一である。

ES曲線4は、従来技術の保護膜T-グラニュレートであり、そしてES曲線5は、追加の $\text{TAE}_{22}$ 上塗りを含む従来技術のT-グラニュレートである。

第2図に示すように、同様の効力のある安定性結果を低温(27℃)、相対湿度15%で得た。

#### 例 1

以下の成分を使用し前記方法を使用して好ましい酵素芯を製造できる。



成 分	Wt. %
タンパク分解酵素	4
アミラーゼ酵素	1
硫酸カルシウム、 $\text{CaCO}_3$ 硫酸ナトリウム、 $\text{NaCl}$	4.5
セルロース充填剤 <sup>1)</sup>	20
結合剤 <sup>2)</sup> (ポリビニルピロリドン)	5
ロウ状保護膜(PEG1500)	2.5
1) セルロース粉末-CEP0520	
2) ポリビニルピロリドン、デキストリン、ポリ ビニルアルコールおよびセルロース誘導体から選 択	

## 例 I

容器内11を有する6インチ(約15、2cm)のウルスター(Wurster)流動床装置を使用した。被覆酵素の製法は、次の通りである。酵素T-グラニュレート800gを流動床乾燥機に添加する。これに、硫酸酸カリウム200gおよび亜硫酸ナトリウム40gを含有する70℃の水溶液1、000gを噴霧する。次いで、被覆粉状酵素

組成物を75℃の流動床温度で乾燥して水0、5%未満を含有するようにする。次いで、被覆粉状酵素を流動床乾燥機から取り出し、秤量して被覆膜を確認する。

次いで、アルカリ性緩衝液/酸化防止剤組成物粉状酵素800gを流動床乾燥機に投入した。これに、TAE-22200gを55℃で噴霧し、空気温度20℃を有する乾燥機中で冷却させた。最終組成%:

酵素T-グラニュレート	61.54%
被覆物:	
亜硫酸カリウム	15.38% 18.46
亜硫酸ナトリウム	3.08%
TAE-22上塗り	20.00
計	100.00%

酵素に対する被覆物の比率は、約3.3対1である。被覆物のpHは8.5である。

例Iの被覆酵素を例Iに後述のような乾燥バルオキシ酸漂白剤組成物と混合する。その安定性を

未被覆T-グラニュレート、TAE-22被覆T-グラニュレート、亜硫酸カリウム被覆T-グラニュレート、および亜硫酸カリウム+TAE-22被覆T-グラニュレートの安定性に対して試験した。これらの組成物は表3に示され、そして安定性結果を第1図および第2図に示す。

## 例 II

例Iに記載のものと同様の被覆酵素粒状物をバルオキシ酸漂白剤組成物と以下の割合で乾式混合する。

	重量%	g
バルオキシ酸漂白剤粒状物		
ジバルオキシドデカンジオン酸	20.75	
ドデカンジオン酸	1.85	
ホウ酸	22.75	
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	28.46	
酸性ピロリン酸ナトリウム	5.60	
C-13 LAS	4.50	
	83	20

## 例 II の被覆酵素粒状物

酵 素 芯*	10.5
$\text{KHCO}_3$	2.6
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	0.5
TAE-22	3.4
	17
	100

\* 酵素芯は、プロテアーゼ活性2、0A u/gを有するノボ-T-グラニュレート(Novo T-granulate)である。その近似の組成を例Iに示す。

例としてペルオキシ酸漂白剤粒状物を調製するのに使用された方法は、米国特許

第4,497,757号明細書に開示されている。

比率1:5を有するアルカリ性緩衝塩酸被覆酵素粒状物およびペルオキシ酸漂白剤粒状物からなる調製のペルオキシ酸漂白剤/酵素粒状物混合物組成物は、38℃で10週間よりも長い間貯蔵安定であった。このように、本発明は、ペルオキシ酸漂白剤粒状物とともに貯蔵安定である改良酵素粒状物を提供し、それらを組み合わせられた漂白/しみ除去性使用の洗剤または洗濯添加剤製品中で一緒に使用させることを可能にする。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は乾燥ペルオキシ酸漂白剤粒状組成物の存在における本発明の組成物v.s各種の被覆および未被覆酵素粒状物質の安定性を図示するグラフである。

出願人代理人 佐藤 一 郎

Fig.2

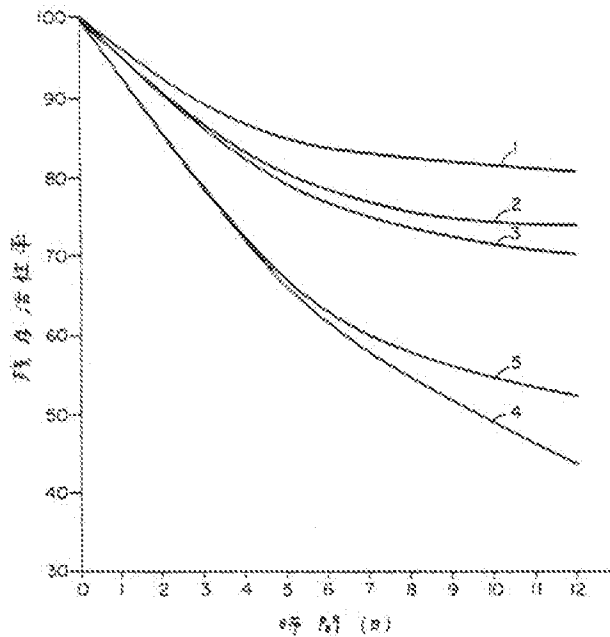
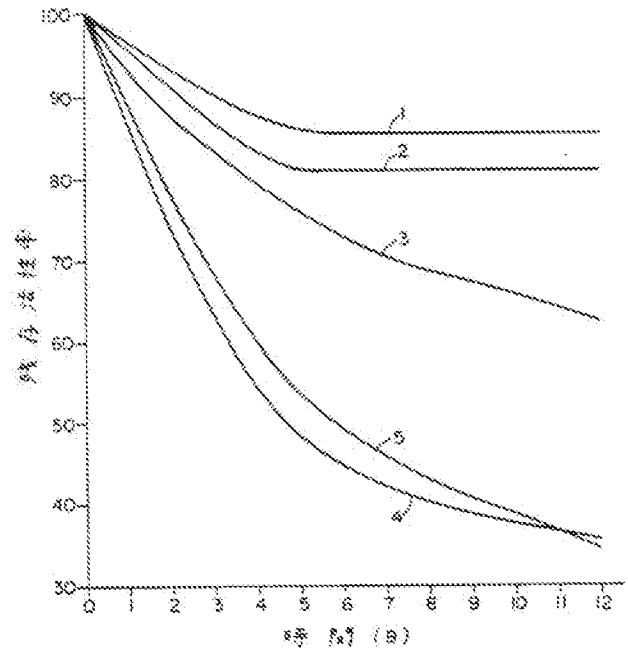


Fig.1



手続補正 正 誤 (方式)

昭和61年10月27日

特許庁長官 出 田 晴 雄 閣

#### 1. 事件の表示

昭和61年 特 許 願 第151350号

#### 2. 発明の名称

乾燥漂白剤安定酵素組成物

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

ザ・プロクター・エンド・ギャンブル・カンパニー

#### 4. 代理人 (郵便番号 100)

東京都千代田区丸の内三丁目2番3号

電話東京(211)2321 大代表

6428

弁 理 士

佐 藤 一 郎

#### 5. 補正命令の日付

昭和 61年 9 月 3 日

(発注日 昭和61年 9 月30日)

#### 6. 補正の対象

願書の特許出願人の欄、委任状、明細書、図面。

#### 7. 補正の内容

(1) 別紙の通り

(2) 明細書および図面の修正(内容に変更なし)

61.10.23